

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-014473

(43)Date of publication of application : 20.01.1992

(51)Int.Cl.

B41J 21/00
G06F 3/12

(21)Application number : 02-117442

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA COMPUT ENG CORP

(22)Date of filing : 09.05.1990

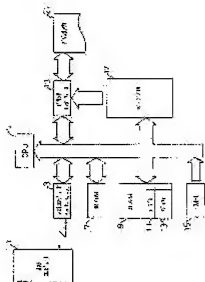
(72)Inventor : IMAI NORIYUKI

(54) PRINTING CONTROL DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To realize the improvement of performance of the device by speeding up the printing process by verifying quickly format information registered in a memory by depressing a switch.

CONSTITUTION: After connecting with power source, a CPU5 registers a registration number to show a segment-number of form information in a table 11, and coordinate data for the form information corresponding with this registration number is registered in a buffer 13. When a switch 15 is depressed under a wait information, the form information registration control table 11 is retrieved (searched). When form information has been registered, from the selection condition control table 11, a selecting (assigning) condition of the form information is retrieved, and under this condition, e.g., (SEL-ON) is unwound at the right upper corner of a page memory 17. Then, after unwinding the registration number on the right side of the page memory 17, the form information corresponding with the registration number is retrieved from the buffer 13 and unwound on the page memory 17. After the unwinding, when a printing command is transmitted from a host computer 1, printing is performed on a recording paper.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-14473

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月20日

B 41 J 21/00
G 06 F 3/12A
F 8804-2C
8323-5B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 印刷制御装置

⑰ 特 願 平2-117442

⑱ 出 願 平2(1990)5月9日

⑲ 発 明 者 今 井 徳 行 東京都青梅市新町1381番地1 東芝コンピュータエンジニアリング株式会社内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 ⑲ 出 願 人 東芝コンピュータエンジニアリング株式会社 東京都青梅市新町1381番地1
 ⑲ 代 理 人 弁理士 三好 秀和 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

印刷制御装置

2. 特許請求の範囲

印刷イメージのフォーム情報と当該フォーム情報に関連する関連情報とを登録するメモリと、このメモリに登録されているフォーム情報および関連情報の印字を指示する信号を出力するスイッチと、

このスイッチから信号が出力されると前記メモリに登録されているフォーム情報および関連情報を検索する検索手段と、

この検索手段により検索されたフォーム情報および関連情報を展開して印字する印字手段と、を備えたことを特徴とする印刷制御装置。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、プリンタ等に適用される印刷イメ

ージのフォーム情報を印字する印刷制御装置のうち、特に、メモリに登録されている上記フォーム情報を迅速に確認できる印刷制御装置に関する。

(従来の技術)

従来の印刷制御装置は、ホストコンピュータから印字する用紙の持情報であるフォーム情報の区分番号を示す登録番号が伝送される。登録番号が伝送されると印刷制御装置のCPUは、当該登録番号をテーブルに登録し、登録番号に対応するフォーム情報をバッファに登録する。上記の動作が繰り返されてバッファに複数のフォーム情報が登録される。そして、ホストコンピュータからフォームセレクトコマンドが伝送されるとCPUは、セレクトされた登録番号をテーブルから検索して、検索した登録番号をセレクト管理テーブルに登録する。登録後、ホストコンピュータから印刷コマンドが伝送されるとCPUは、セレクト管理テーブルに登録されているセレクトされた登録番号に対応するフォーム情報をページメモリに展開して印刷する。しかし、上記テーブルに登録されてい

るフォーム情報を確認するのが容易ではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

従来の印刷制御装置は、テーブルに登録されているフォーム情報を確認するとき、ホストコンピュータにコマンドの要求をして、ホストコンピュータから送信されるコマンドにより確認しなければならなかった。ホストコンピュータから送信されるコマンドによりフォーム情報を確認するため、フォーム情報を確認するまでに時間を要して、処理の遅延を招来するおそれがあった。

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、スイッチの押下によりメモリに登録されているフォーム情報を迅速に確認できることにより、印刷処理の迅速化を図り装置の性能を向上する印刷制御装置を提供することにある。

【発明の構成】

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明は、印刷イメージのフォーム情報と当該フォーム情報に関連する関連情報とを登録するメモリと、このメモリ

に登録されているフォーム情報および関連情報の印字を指示する信号を出力するスイッチと、このスイッチから信号が出力されると前記メモリに登録されているフォーム情報および関連情報を検索する検索手段と、この検索手段により検索されたフォーム情報および関連情報を展開して印字する印字手段とを有することを要旨とする。

(作用)

上記構成を備えた印刷制御装置においては、上記メモリに格納されているフォーム情報および関連情報の印字を指示する信号を出力するスイッチが押下されるとメモリに格納されている印刷イメージのフォーム情報および関連情報を検索して印字するので、メモリに登録されているフォーム情報等を迅速に確認できる。

(実施例)

以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。

第1図は本発明の印刷制御装置に係る一実施例

の構成を示すブロック図である。

上記印刷制御装置は、例えば、パーソナルコンピュータ等のホストコンピュータ1に接続されている。ホストコンピュータ1は、印刷制御装置の後述するCPU5に登録番号およびフォーム情報等のコマンドを送信する。

同印刷制御装置は、ホストコンピュータインターフェース3、CPU5、ROM7を有する。

上記ホストコンピュータインターフェース(以下、HCI/Fという。)3はホストコンピュータ1および後述するCPU5を接続する。このCPU5は、ホストコンピュータ1から送信されるコマンドによるフォーム情報の後述するテーブル11への登録または後述するスイッチ15からの制御信号により当該テーブル11に登録されている登録番号に対応するフォーム情報を印刷する。

ROM7は、IPL(イニシャルプログラムロード)を有して、当該IPLによりシステムの立ち上げ時にホストコンピュータ1からアプリケーションプログラムをロードして後述するRAM9に

格納させる。

また、印刷制御装置は、RAM9およびスイッチ15を有する。

上記RAM9には、ホストコンピュータ1から送信されるコマンドおよび各種のデータを格納し、テーブル11およびバッファ13を有する。

テーブル11は、ホストコンピュータ1から伝送され印字する用紙の枠情報であるフォーム情報の枠の区分番号を示す登録番号を登録している。また、テーブル11は、上記フォーム情報を示す登録番号が登録されているか否かを示すフォーム情報登録管理テーブルを有する。更に、テーブル11は、ホストコンピュータ1から伝送されるフォームセレクトコマンドによりセレクトされた登録番号を示すフラグ「1」を登録しているセレクト状態管理テーブルを有する。

バッファ13は、上記テーブル11に格納される登録番号に対応するフォーム情報の座標データを格納する。

スイッチ15は、装置に備え付けられ、当該ス

スイッチ 15 が押下により制御され、押下されると制御信号を CPU5 に出力する。この制御信号により CPU5 は、テーブル 11 およびバッファ 13 に登録されているフォーム情報を印字する。

なお、スイッチ 15 は押下されると CPU5 に制御信号を出力するものであればよい。

更に、印刷制御装置はページメモリ 17、プリンタインターフェース 19 およびプリンタメカ 21 を有する。

上記ページメモリ 17 は、スイッチ 15 が押下されると CPU5 によりテーブル 11 に登録されている登録番号のフォーム情報が展開される。このとき、上記テーブル 11 のセレクト状態管理テーブルのフラグが「1」のとき CPU5 は、ページメモリ 17 の図中右上にセレクト状態であることを示す文字列、例えば「SELECTION」を展開する。

プリンタインターフェース（以下、PRTI/F という。）19 は、CPU5 とプリンタメカ 21 との接続である。このプリンタメカ 21 は、上記

検索（サーチ）する。検索によりフォーム情報が登録されていなければステップ 100 に戻り待ち状態になり、登録されていると CPU5 は、セレクト状態管理テーブルからフォーム情報がセレクト（指定）されているかを検索する。セレクト状態でないときステップ 180 に進み、セレクト状態のとき CPU5 は、セレクトされていることを示す文字列、例えば「SELECTION」をページメモリ 17 の図中右上隅に展開してステップ 200 に進む（ステップ 120～170）。

ステップ 180 に進むと CPU5 は、テーブル 11 からフォームの登録番号を検索して、即ち、印刷したフォーム番号（登録番号）のときステップ 230 に進み、未だ印刷されていないフォーム番号（登録番号）ときステップ 200 に進む（ステップ 180～190）。

ステップ 200 に進むと CPU5 は、登録番号をページメモリ 17 の図中右側に展開する。展開後、CPU5 は、上記登録番号に対応するフォーム情報の座標データをバッファ 13 から検索して

ページメモリ 17 に展開されるフォーム情報等を用紙に印字する。

次にこの実施例を第 2 図の処理フローチャートを用いて説明する。

まず、装置に電源投入後、ホストコンピュータ 1 からコマンドが H C I/F 3 を介して CPU5 に送信される。CPU5 は、受信したコマンド、例えばフォーム情報登録番号コマンドおよびフォーム情報登録コマンドのときテーブル 11 に当該フォーム情報の区分番号を示す登録番号を登録し、この登録番号に対応するフォーム情報の座標データをバッファ 13 に登録する。また、ホストコンピュータ 1 からフォームセレクトコマンドが送信されると CPU5 は、テーブル 11 のセレクトされた登録番号のセレクト状態管理テーブルにフラグ「1」を立てる。以上の動作を終了すると CPU5 は、待ち状態になる（ステップ 100～110）。

待ち状態において、スイッチ 15 が押下されると CPU5 は、フォーム情報登録管理テーブルを

ページメモリ 17 に展開する。展開後、ホストコンピュータ 1 から印刷コマンドが送信されると CPU5 は、ページメモリ 17 に展開したフォーム情報を PRTI/F 19 を介してプリンタメカ 21 から用紙に印字してステップ 230 に進む（ステップ 200～220）。

ステップ 230 に進むとテーブル 11 に印刷する登録番号が残っているときステップ 180 に戻り、印刷が終了するとステップ 100 に戻り待ち状態になる（ステップ 230）。

これにより、用紙に印刷されるフォーム情報を視認すればフォーム情報の登録番号、セレクトの有無等を確認できるため、従来のようにホストコンピュータ 1 にコマンドを要求せずに確認できるので、処理の迅速化を図ることができる。

なお、本実施例は各種のプリンタ装置に適用することが可能である。

以上、本発明はその要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

〔発明の効果〕

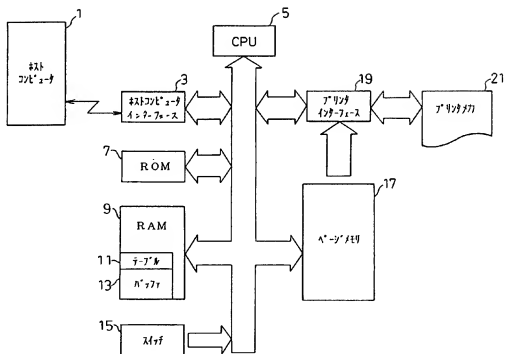
以上説明したように、本発明によれば、スイッチの押下によりメモリに登録されているフォーム情報を迅速に確認できることにより、印刷処理の迅速化を図り装置の性能の向上を実現できる。

4. 図影の簡単な説明

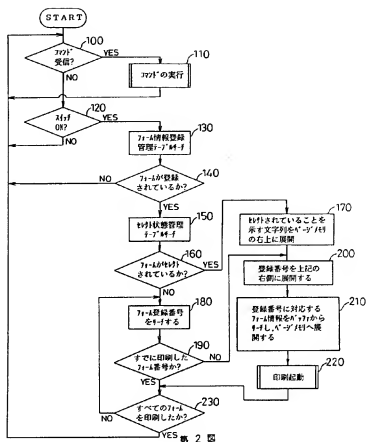
第1図は本発明の印刷制御装置に係る一実施例の構成を示すブロック図、第2図は本発明の動作を示すフローチャートである。

- 5 … CPU
- 9 … R A M
- 1 1 … テーブル
- 1 3 … バッファ
- 1 5 … スイッチ
- 1 7 … ページメモリ
- 2 1 … プリンタメカ

代理人弁理士 三 好 秀 和



第 1 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132168

(43)Date of publication of application : 06.05.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 02-253280

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1990

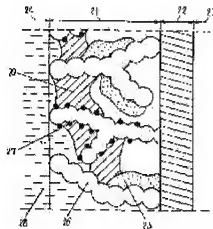
(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
AOYAMA HIROKO
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) ELECTRODE FOR LIQUID FUEL BATTERY AND LIQUID FUEL BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To restrict lowering of characteristic of an air pole to be caused by methanol transmitted from a fuel pole, and adhere an ion exchange membrane and an electrode to obtain a battery having higher performance by adding high polymer having ion exchange group to the inside of, at least, one of both electrodes.

CONSTITUTION: An electrode has the tow-layer structure which consists of a water repellent layer 22 and a catalyst layer 21. The catalyst layer 21 is compound of the carbon fine powder 26, to which water-repellent processing is performed by PTFE 25, and the carbon fine powder, which supports the platinum group catalyst 27. A water repellent part 26 forms a gas net work to supply the air and the methanol vapor to the catalyst. In the case of air pole, the high polymer electrolyte 20 having ion exchange group is comprised inside of this catalyst layer to transmit the proton supplied from the adhesive agent 28 having ion exchange membrane and ion exchange to catalyst particles. On the other hand, in the case of methanol pole, the high polymer electrolyte 20 having ion exchange group and high polymer is comprised inside of this catalyst layer to transmit the proton generated on the catalyst particles to the adhesive agent 28 having ion exchange group and the ion exchange membrane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-132168

⑫ Int. Cl. ⁹

識別番号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月6日

H 01 M 4/86

B

9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池

⑮ 特 願 平2-253280

⑯ 出 願 平2(1990)9月21日

⑰ 発 明 者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	青 山 裕 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 小 鍛 治 明	外 2 名	

明 細 書

1. 発明の名称

液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化剤極及び燃料極からなり、両電極がイオン交換膜で隔離されている液体燃料電池において、両電極のうち、少なくとも一方の内部にはイオン交換基を持つ高分子を付加したことを特徴とする液体燃料電池用電極。

(2) 上記高分子が、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。

(3) 上記高分子が、スチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。

(4) 特許請求の範囲第1項記載の酸化剤極または燃料極のうち、少なくともどちらか一方とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子

を用いて接合したことを特徴とする液体燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の燃料極、空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものである。さらに詳しくは燃料としてメタノールを用いた燃料電池用の電極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものである。

従来の技術

メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過剰になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成をとっている。このイオン交換膜はプロトン

透過性を有するので、前述の役割と同時に電解質としての役割も合わせ持っている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にのみ依存しており、空気極自体にはなんら阻止機能がなかった。しかも現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。また、イオン交換膜と電極との接着性が悪いために、空気極を透過した空気の気泡及び、燃料極でメタノールの分解により生成した炭酸ガスの気泡が溜まって、プロトンの移動の障害となりオーム損が増加して、電池電圧が低下する原因となっていた。

本発明は上記の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制し、イオン交換膜と電極とを密着し、より高性能な液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

触媒近傍にメタノールが存在すると次式(2)のメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。



これに対し、本発明の空気極の場合には、空気極内部の固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻止し、かつ選択的にプロトンを通過する。このためイオン導電性をそこなわずに、上記(2)式の反応を抑制し、(1)式の反応を優先的に進行させる。この様に空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることにより、従来のメタノール燃料電池よりもさらに、メタノール阻止機能が向上する。

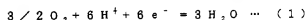
また、酸化剤または燃料極とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合することによって、イオン交換膜と、接合に用いたイオン交換基を持つ高分子と、酸化剤、燃料極のそれぞれの電極中のイオン交換基を持つ高分子とがそれぞれ強固に結合する。このため、イオン交換膜と酸化剤及び燃料極が密着し、電極

この目的を達成するために本発明の液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池は、空気極の内部にイオン交換基を持つ高分子を付加することによって空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせている。また、イオン交換基を持つ高分子を付加した酸化剤極または燃料極の少なくともどちらか一方とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合したものである。

作用

この構成によって、空気極内部の触媒の表面を従来の電解質、例えば硫酸に換わって、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。従来の液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

空気極では次式(1)の反応が進行しているが、



とイオン交換膜間に空気及び炭酸ガスの気泡が溜まるのを防止できる。さらに、両極間の距離が短くなることに加えて、電極、接着剤、イオン交換膜のすべてにイオン交換基が含まれるためにプロトン導電性が保たれ、オーム損を著しく減少させることができる。

実施例

以下本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

(実施例1)

第1図は、本発明の第1の実施例におけるメタノール燃料電池の単セルの断面図を示すものである。第1図において、10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる膜として、米国デュポン社製のNafion 417を用いた。11は正極、12は負極を示し、ともに白金系触媒を担持したカーボン製の多孔電極板を用いた。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14に、それぞれ導入した。15及び16

は電極とイオン交換膜とを接合している接着剤を示す。

第 2 図は、第 1 図中の正極 11 または負極 12 の断面を模式的に拡大して表した図である。電極は撥水層 22 と触媒層 21 との 2 層構造を成している。撥水層はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、正極ならば空気室から触媒層内部へ空気を供給する役割をし、負極ならば燃料室からメタノール蒸気を供給する役割をする。触媒層は PTFE 25 で撥水処理した炭素微粉末 26 と白金系触媒 27 を担持させた炭素微粉末からなる。撥水性の部分 26 がガスのネットワークを形成し、触媒に空気及びメタノール蒸気を供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層内部にイオン交換基を持つ高分子電解質 20 を備え、イオン交換基さらにイオン交換基を持つ接着剤 28 から供給されたプロトンに触媒粒子まで伝える構成になっている。一方、本発明のメタノール極の場合には、この触媒層の内部に

イオン交換基を持つ高分子電解質 20 を備え、触媒粒子上で生成したプロトンにイオン交換基を持つ接着剤 28、さらにイオン交換膜に伝える構成になっている。

本実施例の場合には上記の高分子電解質に米国アルドリッチ・ケミカル社製の Nafion の過フッ化イオン交換粉末を用いた。

上記の電極は以下に述べる方法で作成した。まず、触媒を 25 wt% 担持させた炭素微粉末に上記の高分子電解質のブタノール溶液を 10 ~ 50 wt% 含浸させ、ペースト状に混練した後、このペーストを 110℃ で乾燥させてブタノール溶媒を除去する。この乾燥後の試料を粉砕し、高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末とする。空気極は、この触媒粉末と PTFE で撥水処理した炭素微粉末とを混合した粉末を、チタン製のメッシュを圧着させた撥水層の上に予備成型した後、860℃ でホットプレスして作成した。

電極とイオン交換膜とは以下に述べる方法で接合した。上記のように作成した電極の触媒層上

に、接着剤として上記の高分子電解質に用いた溶液と同じ過フッ化イオン交換粉末を 1 g 当たり 1 ~ 10 mg 塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、室温で乾燥した後、150℃ に加熱しながら 1 g 当たり 1 ~ 20 mg で 1 ~ 5 分の間加圧保持し、空气中で室温まで冷却し、電極とイオン交換膜を一体化する。

この電極を用いたメタノール燃料電池の特性は第 1 図に示した単セルを用いて行った。供給したメタノール燃料は 2 M/l の水溶液とした。測定温度は、60℃ で行った。

(実施例 2)

イオン交換膜にスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、旭硝子社製のセレミオン CMV を用い、イオン交換膜と電極との接着剤及び電極中に付加する高分子としてスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いた。

電極への高分子電解質の付加は、次の方法で行なった。スチレンスルホン酸ナトリウムと架橋剤

のヘキサエチレングリコールジメタクリレートと重合促進剤の過硫酸アンモニウムとを混合した水溶液に触媒を担持させた炭素微粉末を含浸させ、ペースト状に混練した後、このペーストを 60℃ で 2 時間加熱して重合させる。この試料を水洗、乾燥後、粉砕し、高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末とする。この触媒微粉末を用いて実施例 1 と同様の方法で電極を作成する。この電極を約 3 M/l の硫酸に浸漬して、高分子電解質のスルホン基のナトリウムイオンをプロトンに置き換える。

電極とイオン交換膜との接合は、次の方法で行なった。スチレンスルホン酸ナトリウムと架橋剤のヘキサエチレングリコールジメタクリレートと重合促進剤の過硫酸アンモニウムとを混合した水溶液を電極の触媒層上に 1 g 当たり 1 ~ 10 mg 塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、60℃ で 1 時間、加圧保持し、水洗して電極とイオン交換膜を一体化する。このイオン交換膜と一体化した電極は、約 3 M/l の硫酸に浸漬して、高分子

電解質のスルホン酸基のナトリウムイオンをプロトンに置き換える。

単電池構成、測定方法その他は実施例1と全く同じとした。

(実施例3)

実施例1において、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わずに第1図の15、16部分に1.5M/l硫酸を注入した他は実施例1と全く同じとした。

(比較例1)

実施例1において、電極とイオン交換膜をイオン交換膜の基体であるポリテトラフルオロエチレン微粒子を用いて接合した他は実施例1と全く同じとした。接合方法は以下に記述する。電極の触媒層上に、接着剤としてポリテトラフルオロエチレン微粒子を1 μ m当たり0.5~2 μ m塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、室温で乾燥した後、150℃に加熱しながら1 μ m当たり1~20 μ mで1~5分の間加圧保持し、空気中で室温まで冷却し、電極とイオン交換膜を一体化する。

は0.34Vを示した。また、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わず1.5M/l硫酸を注入し、高分子電解質を添加しない電極を用いた比較例2の電池(曲線E)では、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.30であった。

以上のように、本発明燃料電池は実施例3と比較例2との比較より、従来のメタノールの阻止機能を持たない電極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明かとなった。また、実施例1と比較例1との比較より、イオン交換膜と電極とをイオン交換基を持つ高分子で接合することによって、プロトン導電性が保たれ、電池電圧が向上することが明かとなった。

なお、本実施例では正極、負極の両方の電極の内部にイオン交換基を持つ高分子を付加させ、両方の電極とイオン交換膜とそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合した場合について記述したが、少なくともどちらか一方の電極について、または電極とイオン交換膜との接合について同

(比較例2)

実施例1において、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わずに第1図の15、16部分に1.5M/l硫酸を注入し、高分子電解質を添加しない電極を用いた他は実施例1と全く同じとした。

第3図に、本発明の実施例1、実施例2、実施例3及び、比較例1、比較例2に係わる構造のメタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す。本発明の実施例1の燃料電池の特性(曲線A)は、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.45Vを示し、実施例2の燃料電池の特性(曲線B)も、ほとんど同様の特性を示した。また、実施例3のイオン交換膜と電極との接合を行わず、電極内への高分子電解質の添加のみを行なった電池の特性(曲線C)は、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.43Vを示した。一方、イオン交換膜と電極との接着剤に、イオン交換基を含まない高分子材料を用いた比較例1の電池(曲線D)は、電流密度60mA/cm²における電池電圧

様の処理を行なった場合にも、従来よりもよい性能を示した。従って、少なくともどちらか一方の電極および接合部について本発明の処置行なった場合も、十分な効果が得られる。

さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

発明の効果

以上のように本発明は、電極内部にイオン交換基を含む高分子を付加することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができる高性能な液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池を実現できるものである。また、電極とイオン交換膜とをイオン交換基を含む高分子を用いて接合することによって両者の密着性が向上し、気泡の滞留のない低抵抗な液体燃料電池を実現できるものである。

4. 図面の簡単な説明

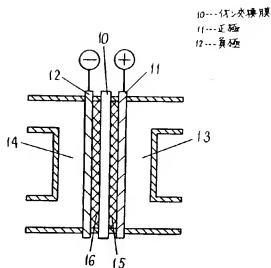
第1図は本発明の実施例1の電極を用いたメタ

ノール燃料電池の構成図、第2図は本発明の実施例1の電極の断面概略図、第3図は本発明の実施例及び比較例の電極を用いたメタノール燃料電池の電圧-電流特性の図である。

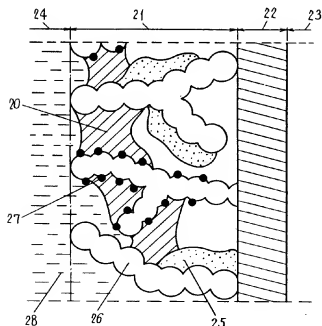
- 10…陽イオン交換膜、11…正極、
12…負極、13…空気室、14…燃料室、
15…正極接着剤、16…負極接着剤、
20…高分子電解質、21…触媒層、
22…撥水層、23…空気室または燃料室、
24…電解質室、
25…ポリテトラフルオロエチレン、
26…炭素微粉末、27…白金系触媒、
28…炭素微粉末、29…白金系触媒。

代理人の氏名 井理士 小嶋治 明 ほか2名

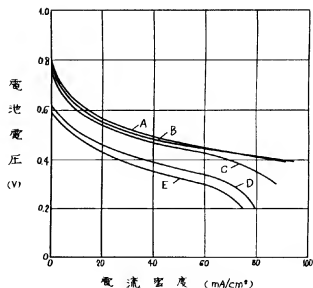
第 1 図



第 2 図



第 3 図



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] It consists of the oxidizer pole and fuel electrode which consisted of a catalyst bed, a hydrophobic layer which consists of water-repellent carbon impalpable powder, and a metal mesh prepared so that it might counter with said catalyst bed through said hydrophobic layer. In the liquid fuel cell by which two electrodes are isolated by ion exchange membrane The inside of two electrodes, The liquid fuel cell which adds the macromolecule which has an ion exchange group in the interior of one of electrodes at least, and is characterized by joining one of electrodes and ion exchange membrane using a macromolecule with an ion exchange group at least.

[Claim 2] It consists of the oxidizer pole and fuel electrode which consisted of a catalyst bed, a hydrophobic layer which consists of water-repellent carbon impalpable powder, and a metal mesh prepared so that it might counter with said catalyst bed through said hydrophobic layer. The liquid fuel cell characterized by adding the macromolecule which has an ion exchange group in the interior of one of electrodes at least among two electrodes in the liquid fuel cell by which it was isolated by ion exchange membrane, and two electrodes allotted the electrolytic-solution layer between an electrode and ion exchange membrane.

[Claim 3] The 1st term of the range of the application for patent which the above-mentioned giant molecule becomes from the copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether, or a liquid fuel cell given in the 2nd term.

[Claim 4] The 1st term of the range of the application for patent which the above-mentioned giant molecule becomes from the copolymer of styrene and vinylbenzene, or a liquid fuel cell given in the 2nd term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Field of the Invention This invention relates to the fuel electrode of the liquid fuel cell which uses air and oxygen as an oxidizer, an air pole, and the liquid fuel cell using it, using reducing agents, such as a methanol, a hydrazine, formalin, and a formic acid, as liquid fuel. It is related with the electrode for fuel cells using the methanol as a fuel, and the liquid fuel cell using it in more detail.

Prior art One of the technical problems most important for a methanol fuel cell is penetrating to an air pole through an electrolyte layer, if the methanol fuel supplied to a fuel electrode becomes superfluous, and direct oxidation reaction of a fuel occurring on an air pole, and causing the degradation of an air pole. Therefore, in the conventional methanol fuel cell, ion exchange membrane was prepared as a diaphragm among two poles, and the configuration which prevents transparency of a methanol is taken. Since this ion exchange membrane has proton permeability, it also has a role of an electrolyte in an above-mentioned role and coincidence.

Object of the Invention However, it depended for the inhibition function of a methanol only on ion exchange membrane with the above-mentioned conventional configuration, and there was no inhibition function in the air pole itself in any way. And in the ion exchange membrane used for a current general one, it had the fault that the inhibition function of enough methanols was not obtained. Moreover, since the adhesive property of ion exchange membrane and an electrode was bad, the air bubbles of the air which penetrated the air pole, and the air bubbles of the carbon dioxide gas generated by disassembly of a methanol with the fuel electrode collected, and it became the failure of migration of a proton, and ohmic loss increased and it had become the cause by which cell voltage descended.

This invention solves the above-mentioned technical problem, the property fall of the air pole by the methanol penetrated from the fuel electrode is controlled, ion exchange membrane and an electrode are stuck, and it aims at offering the liquid fuel cell using the more highly efficient electrode for liquid fuel cells and more highly efficient it.

The means for solving a technical problem In order to attain this purpose the liquid fuel cell of this invention It consists of the oxidizer pole and fuel electrode which consisted of a catalyst bed, a hydrophobic layer which consists of water-repellent carbon impalpable powder, and a metal mesh prepared so that it might counter with said catalyst bed through said hydrophobic layer. In the liquid fuel cell by which two electrodes are isolated by ion exchange membrane The inside of two electrodes, The macromolecule which has an ion exchange group in the interior of one of electrodes at least is added, and it is characterized by joining one of electrodes and ion exchange membrane using a macromolecule with an ion exchange group at least.

Moreover, the hydrophobic layer which consists of carbon impalpable powder with which the liquid fuel cell of this invention gave a water-repellent finish with the catalyst bed, It consists of the oxidizer pole and fuel electrode which consisted of metal mesh prepared so that it might counter with said catalyst bed through said hydrophobic layer. It is isolated by ion exchange membrane and two electrodes are characterized by adding the macromolecule which has an ion exchange group in the interior of one of electrodes at least among two electrodes in the liquid fuel cell which allotted the electrolytic-solution layer between an electrode and ion exchange membrane.

Moreover, the liquid fuel cell of this invention has it, if the above-mentioned giant molecule consists of a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether. [effective]

Moreover, the liquid fuel cell of this invention has it, if the above-mentioned giant molecule consists of a copolymer of styrene and vinylbenzene. [effective]

Operation By this configuration, the front face of the catalyst inside an air pole is replaced with the conventional

electrolyte, for example, a sulfuric acid, and the solid-state polyelectrolyte of a proton supply object is a wrap.

After the methanol which dissolved into the electrolytic solution penetrates ion exchange membrane from a fuel electrode side to an air pole side, in the case of the conventional liquid electrolyte, the inside of the electrolytic solution inside an air pole is diffused, and it is reached to a catalyst.

Although the reaction of a degree type (1) is advancing in the air pole, it is $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$. — (1)

If a methanol exists near the catalyst, direct oxidation reaction of the methanol of a degree type (2) will occur, and the potential of an air pole will be reduced.

$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ — (2)

On the other hand, in the case of the air pole of this invention, the solid-state polyelectrolyte inside an air pole prevents diffusion of a dissolution methanol, and a proton is alternatively penetrated to it. For this reason, without spoiling ion conductivity, the reaction of the above-mentioned (2) formula is controlled and the reaction of (1) type is advanced preferentially. Thus, when the air pole itself is equipped with a methanol inhibition function, a methanol inhibition function improves further rather than the conventional methanol fuel cell. Moreover, a macromolecule with the ion exchange group which used an oxidizer pole or a fuel electrode, and ion exchange membrane for ion exchange membrane and junction by joining using the macromolecule which contains an ion exchange group, respectively, and a macromolecule with the ion exchange group in an oxidizer pole and each electrode of a fuel electrode join together firmly, respectively. For this reason, ion exchange membrane, an oxidizer pole, and a fuel electrode stick, and it can prevent that the air bubbles of air and carbon dioxide gas collect between an electrode and ion exchange membrane. Furthermore, in addition to the distance between two poles becoming short, since an ion exchange group is contained in electrodes, adhesives, and all the ion exchange membrane, proton conductivity is maintained, and ohmic loss can be decreased remarkably.

Example The example of this invention is explained below, referring to a drawing.

(Example 1)

Fig. 1 shows the sectional view of the single cell of the methanol fuel cell in the 1st example of this invention. In Fig. 1, 10 showed the cation exchange membrane and used Nafion417 by U.S. Du Pont by this invention as film which consists of a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether. The positive electrode whose 11 is an oxidizer pole, and the negative electrode whose 12 is a fuel electrode were shown, and the porous electrode plate made from carbon which supported both platinum system catalysts was used. Air was introduced into the air chamber 13 and the methanol fuel was introduced into the combustion chamber 14, respectively. 15 and 16 show the adhesives which have joined an electrode and ion exchange membrane.

Fig. 2 is drawing which expanded typically the cross section of the positive electrode 11 in the 1st Fig., or a negative electrode 12, and expressed it. The electrode has constituted the two-layer structure of a hydrophobic layer 22 and a catalyst bed 21. A hydrophobic layer consists of carbon impalpable powder given a water-repellent finish by polytetrafluoroethylene (PTFE), and completely, since it is a water-repellent porous body, if it is a positive electrode, the role which supplies air to the interior of a catalyst bed from an air chamber will be carried out, and if it is a negative electrode, it will carry out the role which supplies a methanol steam from a combustion chamber. A catalyst bed consists of carbon impalpable powder 26 given a water-repellent finish by PTFE25, and carbon impalpable powder which made the platinum system catalyst 27 support. The water-repellent part 26 forms the network of gas, and supplies air and a methanol steam to a catalyst. In the case of the air pole of this invention, it has the polyelectrolyte 20 which has an ion exchange group in the interior of this catalyst bed, and has the composition of telling the proton supplied from the adhesives 28 which consist of a macromolecule which has an ion exchange group in an ion-exchange-membrane pan to a catalyst particle. On the other hand, in the case of the methanol pole which is a fuel electrode of this invention, it has the polyelectrolyte 20 which has an ion exchange group in the interior of this catalyst bed, and has the adhesives 28 which consist of a macromolecule with an ion exchange group, and composition further told to ion exchange membrane in the proton generated on the catalyst particle.

In the case of this example, the fault fluoride ion-exchange powder of Nafion by the U.S. Aldrich chemical company was used for the above-mentioned polyelectrolyte.

The above-mentioned electrode was created by the approach described below. first, a catalyst — 25wt(s)% — after infiltrating 10 — 50wt% and kneading the butanol solution of the polyelectrolyte of the above [impalpable powder / which was made to support / carbon] in the shape of a paste, this paste is dried at 110 degrees C, and a butanol solvent is removed. The sample after this desiccation is ground and it considers as catalyst support carbon impalpable powder with a polyelectrolyte. At 360 degrees C, the hotpress of the powder which mixed this catalyst powder and the carbon impalpable powder given a water-repellent finish by PTFE was carried

out, and the air pole created it, after carrying out preliminary molding on the hydrophobic layer stuck to the mesh made from titanium by pressure.

An electrode and ion exchange membrane were joined by the approach described below. After applying the 1-10mg per two of the same fault fluoride ion-exchange powder as the solution used for the above-mentioned polyelectrolyte as adhesives 1cm on the catalyst bed of the electrode created as mentioned above, pinching ion exchange membrane among these two poles and drying at a room temperature, one to 5 part carries out between pressurization maintenance by 1-20kg per two 1cm, heating at 150 degrees C, it cools to a room temperature in air, and an electrode and ion exchange membrane are unified.

The property of the methanol fuel cell using this electrode was performed using the single cel shown in Fig. 1 .

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

It is drawing of the voltage-current property of a methanol fuel cell that the block diagram of a methanol fuel cell with which Fig. 1 used the electrode of the example 1 of this invention, and Fig. 2 used the cross-section schematic diagram of the electrode of the example 1 of this invention, and Fig. 3 used the electrode of the example of this invention, and the example of a comparison.

- 10 Cation exchange membrane, 11 .. Positive electrode,
- 12 A negative electrode, 13 .. An air chamber, 14 .. Combustion chamber,
- 15 Positive-electrode adhesives, 16 .. Negative-electrode adhesives,
- 20 A polyelectrolyte, 21 .. Catalyst bed,
- 22 A hydrophobic layer, 23 .. An air chamber or combustion chamber,
- 24 Electrolyte room,
- 25 Polytetrafluoroethylene,
- 26 Carbon impalpable powder, 27 .. Platinum system catalyst.

[Translation done.]

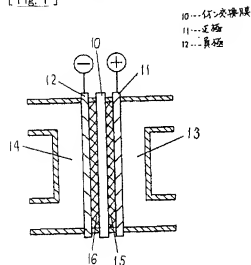
* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

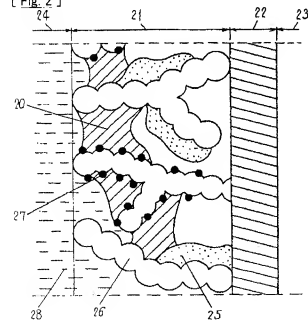
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

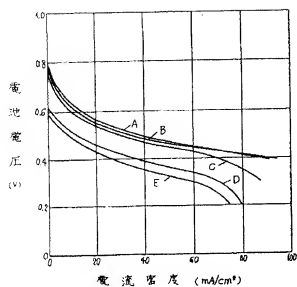
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-162365

(43)Date of publication of application : 05.06.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 4/88
H01M 8/10

(21)Application number : 02-287824

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 25.10.1990

(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO

(54) METHOD FOR PREPARING ELECTRODE OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrode of high performance at a low cost with a small amount of catalyst by coating catalytic and non-catalytic fine grains respectively with ion exchange resin, forming a sheet-shaped catalytic layer after mixing with a water repellent binder and attaching this sheet-shaped catalytic layer under thermocompression to an ion exchange film.

CONSTITUTION: A catalytic fine grain is immersed in an ion exchange resin solution and dried to form an ion exchange resin thin film in a surface of the grain, and next a separately prepared non-catalyst fine grain is immersed in the ion exchange resin solution and dried to form an ion exchange resin thick film in a surface of the non-catalyst fine grain. These fine grains of two kinds, coated with ion exchange resin, are mixed with a water repellent binder, thereafter to form a sheet-shaped catalytic layer by a cold or hot press, further to thermocompress the sheet-shaped catalytic layer to the ion exchange resin simultaneously with the press forming or in the following process. In this way, an electrode of high performance at a low cost can be obtained by a small amount of catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-162365

⑬ Int. Cl. 5

H 01 M
8/02
4/88
8/10

識別記号

E
K
9062-4K
9062-4K
9062-4K

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用電極の作製法

⑯ 特 願 平2-287824

⑰ 出 願 平2(1990)10月25日

⑱ 発 明 者 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1-2-10

⑲ 出 願 人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

⑳ 出 願 人 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1-2-10

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用電極の作製法

2. 特許請求の範囲

1) 触媒微粒子をイオン交換樹脂溶液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次に別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂厚膜を形成し、次いで前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成すると同時にまたはそれに続く工程でこのシート状触媒層とイオン交換膜とを熱圧着することを特徴とする燃料電池用電極の作製法。

3. 発明の詳細な説明

①産業上の利用分野

本発明は、固体高分子電解質型PEM(Proton Exchange Membrane)燃料電池や直接型メタノール燃料電池に使用する電極に関するものである。

(従来技術)

PEM燃料電池は、小型高出力密度燃料電池として期待されている。このPEM燃料電池の電極の作製法としては、次の方法がある。

(1) 予め調整した電極触媒粒子とポリ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法。(公知文献として、米国特許第3134697号、第3297484号、第3432355号の各明細書がある。)

(2) イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法。(公知文献として、特公昭56-36973号公報、特公昭58-47471号公報がある。)

(発明が解決しようとする課題)

ところで、上記の方法は、いずれも触媒利用率が低く、高特性を得るためには20mg/cm²程度の白金触媒量を必要とし、安価な燃料電池用電極を実現できない。

触媒が有効に働くためには、

(イ) 触媒が十分に膜と電気的接触を有すること。

(ロ) 触媒がイオン交換樹脂膜中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在し且つ微粒子同志が電氣的接触を保つこと。

(ハ) 触媒表面を被覆する膜厚は、イオン伝導性を十分有しながら、しかし厚過ぎて反応ガスの触媒への拡散を妨げることのないように、必要最小限の厚さを有すること。

しかしながら、前述の従来の(1)の方法では(イ)が、また(2)の方法では(ロ)が満足されない。

最近、(1)の方法の改良として、成形された電極シートの表面に触媒をスパッター法で二次的に付与し、ある程度の触媒利用率の向上が図られている。(公知文献として、E.A. Ticionelle et al., J. Electrochem. Soc., 135(1988)2209がある。)

しかし、この方法では、ごく薄い層で触媒が存在するため、イオン交換樹脂膜との熱圧着条件の僅かな変化で触媒がイオン交換樹脂膜に奥深く入り込み、反応ガス供給不足を来とし、特性が著し

く低下する。また、スパッター工程が入り、作製能率が低下し、量産性に欠ける。

前述の(ハ)の要件における要求事項は、互いに相反する事柄で、条件の最適化による性能改善には限界がある。

そこで本発明は、従来の電極の作製法の全ての欠点を解決し、イオン交換樹脂膜中に高分散させた触媒を有効に利用できるように触媒とイオン交換樹脂膜との完全接触及び触媒粒子同志の完全接触を図り、且つ容易に作製できるようにし、その上一層の特性の向上を図った燃料電池用電極の作製法を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決するための本発明の燃料電池用電極の作製法は、触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次に別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させてその表面にイオン交換樹脂厚膜を形成し、次いで前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒

3

子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成すると同時にまたはそれに続く工程でこのシート状触媒層とイオン交換膜とを熱圧着することを特徴とするものである。

(作用)

上記のように本発明の燃料電池用電極の作製法では、触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成するので、触媒とイオン交換樹脂膜とが完全に接触する。また別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂厚膜を形成するので、無触媒微粒子表面はイオン伝導を十分に確保できる。さらに前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成するので、触媒微粒子同志が完全に接触する。そしてさらに前記プレスと同時にまたはそれに続く工程でシート状触媒層とイオン交換樹脂膜とを

4

熱圧着するので、触媒微粒子の表面にあったイオン交換樹脂薄膜はイオン交換樹脂膜と容易に電氣的接触が確保される。

かくして、スパッター法の採用やスパッター法を有効に生かすための微妙な工程を用いずとも少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極の実現が可能となる。

(実施例)

本発明の燃料電池用電極の作製法の一実施例を説明する。30重量%の単球白金を担持したカーボンブラック 0.5gを、ナフィオンの 0.1重量%ブタノール溶液に浸漬した後、50℃で真空乾燥し、表面にナフィオンを約4重量%付与した触媒微粒子を作成した。次に別途用意した無触媒カーボンブラック 0.5gを、ナフィオンの 0.1重量%ブタノール溶液に浸漬した後、50℃で真空乾燥し、表面にナフィオンを約10重量%付与した無触媒微粒子を作成した。次いでこの2種類の微粒子の混合物(1:1)をポリテトラフロロエチレン(PTFE)ディスパージョンと混合した後、濾過乾燥

5

6

した。こうして得た混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられているカーボンペーパー（20重量% PTFE で増水処理済）上に、白金重量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように散布後、 130°C で $40\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で 5 秒間プレスして電極に成形した。そしてこの電極 2 枚の間に、市販のイオン交換樹脂膜ナフイオン117 をはさみ、 160°C 、 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で 5 秒間プレスして一体化し、燃料電池用電極を作成した。

これを図示せぬ電池ホルダーに組み込み、水素—酸素燃料電池の特性試験を行った。その性能を下記の表-1 に示す。

表-1 電池性能（ 60°C I R フリー性能）

電圧 (mV)	850	800	700	600
電流 (mA/cm ²)	17	52	320	600

触媒量：アノード、カソード共に 0.5mg 白金/cm²

水素ガス加温温度： 90°C

反応ガス： $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/1$ (1 atm)

上記で判るように両電極合わせても白金触媒量は、リン酸型燃料電池で受け入れられている僅か $1\text{mg}/\text{cm}^2$ の触媒量で 0.6V において $600\text{mA}/\text{cm}^2$ と大きな電流密度が得られた。この性能はスパッタ—法など複雑な処理を施した電極を用いた燃料電池の性能に匹敵する。

（発明の効果）

以上の通り本発明の燃料電池用電極の作製法によれば、触媒とイオン交換樹脂膜とを完全接触でき、また無触媒微粒子表面におけるイオン伝導を十分に確保でき、さらに触媒微粒子同志を完全に接触でき、その上触媒微粒子表面のイオン交換樹脂薄膜とイオン交換樹脂膜との電気的接触を容易に確保できるので、少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成の実現に寄与するところ大なるものがある。

出願人 田中貴金属工業株式会社

同 渡 辺 政 廣

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-229958

(43)Date of publication of application : 19.08.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 02-408353

(71)Applicant : AISIN AW CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1990

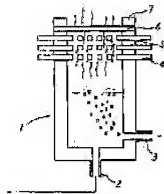
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI
TSUZUKI SHIGEO

(54) GAS/LIQUID SEPARATOR FOR LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a gas/liquid separator for a fuel cell for which vapour of liquid fuel such as methanol is not included in gas discharged from the liquid fuel cell.

CONSTITUTION: Recovered fuel discharged from a fuel cell is a mixed phase current of methanol, carbon dioxide gas and methanol vapour. Cooling plates 4 having pores are disposed in layers at an upper part of the gas/liquid separator 1 where the recovered fuel is stored, so methanol vapour is condensed here to be recovered. Carbon dioxide gas only is discharged from a water repellent gas/liquid separating filter 6 at the uppermost part of the gas/liquid separator 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平4-229958

(43) 公開日 平成4年(1992)8月19日

(51) Int.Cl.³

識別記号

序内整理番号

F 1

技術表示箇所

H 0 1 M 8/04

Z 9062-4K

J 9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平2-408353

(22) 出願日 平成2年(1990)12月27日

(71) 出願人 000100768

アイシン・エイ・ダブリュ株式会社

愛知県安城市藤井町高根10番地

(72) 発明者 中村 正志

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ

ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(72) 発明者 都築 繁男

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ

ン・エイ・ダブリュ株式会社内

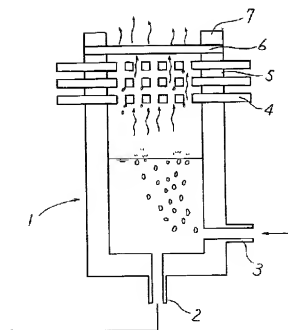
(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体燃料電池の気液分離器

(57) 【要約】

【目的】 液体燃料電池から排出されるガスに、メタノール等の液体燃料の蒸気を含まない、燃料電池の気液分離器を提供すること。

【構成】 燃料電池から排出される回収燃料はメタノールと二酸化炭素ガスとメタノール蒸気の混相流となっている。この回収燃料の貯留された気液分離器1の上部には小孔を有する冷却板4が層状に配置されており、メタノール蒸気はここで凝縮して回収される。そして、気液分離器1の最上部の放水製気液分離フィルター6からは、二酸化炭素ガスだけが排出される。

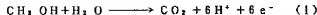


1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下部が回収燃料の貯槽である分離器本体部とその上部が分離器本体部に通ずる冷却部とからなる気液分離器であって、前記分離器本体部は、燃料電池から回収される燃料を受け入れるための回収燃料受入口と、燃料を排出するための燃料排出口とを有し、前記冷却部は、燃料蒸気を凝縮して燃料として回収するための平板状の冷却板4が互いに間隔を保ち層状に配置されており、該冷却板は気液分離器の外部にまで延びて鈎状の冷却フィンを形成し、該冷却板の前記冷却部の内部では二酸化炭素を通過させる小孔を有し、冷却部の最上部には撥水性気液分離フィルターで冷却部を閉じていること*



【0004】この反応式に示すように、液体燃料電池のセルスタックの燃料極側から排出されるものは、この反応で生成した二酸化炭素ガスと、セルスタックの燃料室からの未反応のメタノールが排出される。従来、液体燃料電池から排出される気体分を排出するのに、単に排出ポートを設け、気体を直接そのまま排出していた（例えば、特開昭63-245868号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば、液体燃料としてメタノールを燃料とする液体燃料電池においては、電池を運転する温度は50〜60℃程度でその反応活性が發揮されることが知られている。ところで、メタノールの沸点は丁度この運転付近の温度であるから、メタノール燃料電池の燃料室から排出されるものは未反応のメタノール水溶液と二酸化炭素ガスとメタノール蒸気である。

【0006】したがって、排出されるガスをそのまま外気に放出すれば、メタノール蒸気を放出することになり、周囲の環境を汚染することになるし、また、メタノール燃料電池の全体の系からすれば、燃料の損失になる。そこで、本発明は、液体燃料電池において、排出されるガスに、メタノール燃料等の液体燃料の蒸気を含まない、燃料電池の気液分離器を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために本発明は、下部が回収燃料の貯槽である分離器本体部とその上部が分離器本体部に通ずる冷却部とからなる気液分離器であって、前記分離器本体部は、燃料電池から回収される燃料を受け入れるための回収燃料受入口と、燃料を排出するための燃料排出口とを有し、前記冷却部は、燃料蒸気を凝縮して燃料として回収するための平板状の冷却板4が互いに間隔を保ち層状に配置されており、該冷却板は気液分離器の外部にまで延びて鈎状の冷却フィンを形成し、該冷却板の前記冷却部の内部では二酸化炭素を通過させる小孔を有し、冷却部の最上部には撥水性気液分離フィルターで冷却部を閉じている気液

*を特徴とする気液分離器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、液体燃料電池のセルスタックから排出される未消化の燃料の気液分離器に関する。

【0002】

【従来の技術】メタノール燃料電池の燃料極においてはメタノールが化学反応により消費されて次の式に示す反応が起こっている。

【0003】

【化1】

分離器としたものである。

【0008】

【作用】セルスタックの燃料室から排出された未消費のメタノール燃料と二酸化炭素ガスとメタノール蒸気は気液分離器に導入され、気液分離器の冷却部でメタノール蒸気は冷却されて凝縮し、冷却板の小孔でメタノール滴となって下方に貯留された回収燃料液と合体される。一方、二酸化炭素ガスは撥水性気液分離フィルターに達し、このフィルターを通過して外部に放出される。

【0009】

【実施例】図1及び図2に基づいて本発明の気液分離器を説明する。図1は本発明の気液分離器1を示し、図2はその展開図を示す。気液分離器1は外形が四角柱または円柱等の柱状の容器となっており、分離器本体部と冷却部とからなる。その分離器本体部は気液分離器1の下部に位置し、その分離器本体部の底部付近には、燃料排出口2と回収燃料供給口3がそれぞれ別の位置に設けられている。

【0010】次に、その前記冷却部は分離器本体部の上部に位置し、メタノールガスを凝縮して燃料として回収するための平板状の冷却板4が互いに間隔を保ち層状に配置されている。該冷却板4は、図2に示すように気液分離器1内においては透孔が多数形成されており、また、気液分離器1の外部にかけて鈎状の冷却フィンを形成している。そして、冷却板4は分離器本体の上に、冷却板4と枠状のスペーサ5とを交互に積み重ねて冷却部を形成している。

【0011】気液分離器1の最上部には二酸化炭素ガスだけを外部に透過する撥水性気液分離フィルター6が配置され、気液分離器1の上部開口部を閉じている。この撥水性気液分離フィルター6には、通常、化学工業で使用されている撥水性の気液分離膜（PTFEを材料としたフィルター又は、ポリプロピレンを材料としたフィルターなど）を使用する。この撥水性気液分離フィルター6の上にはカバー枠7が配置され撥水性気液分離フィルター6を固定している。

【0012】次に、図3に本発明の気液分離器を液体燃

3

料電池であるセルスタックに組み合わせた場合の液体燃料系統の回路図を示す。この図3の回路図および前記図1、図2に基づいて本発明の気液分離器1の作動を燃料電池全体のシステムとの関連で説明する。燃料タンクからのメタノール燃料はポンプの駆動によりセルスタックの燃料室に供給される。一方、大気中よりプロアで吸引した空気をセルスタックの空気室に供給する。燃料室では前記式(1)の反応が起こり、この反応で生成した二酸化炭素ガスと、未反応のメタノールが排出される。しかしながら、セルスタックの運転温度はメタノールの沸点の近傍、通常50~60℃で運転されるので、排出流体の中の未反応メタノールは一部メタノール蒸気になっている。したがって、燃料室から排出されるものは液相、気相の混相流となって排出されることになる。この混相流は気液分離器1の下部の回収燃料供給口3に供給される。この回収燃料を気液分離器へ供給するための動力は、気液分離器1からセルスタックへ燃料を供給するためのポンプの循環供給力によっている。

【0013】気液分離器1内には燃料室から排出、回収されたメタノール燃料が貯留しており、その燃料の一部は燃料排出口2から排出され、別に設けた燃料タンクから供給される燃料と合流されて、再びポンプによりセルスタックの燃料室に供給される。また、気液分離器1に供給された前記混相流からなる回収燃料は、その中に含まれる二酸化炭素ガスとメタノール蒸気は液面より浮上して冷却板4の小孔8を通過し、この部分でこれらの気体は冷却されて、メタノール蒸気は凝縮して滴となり下部に貯留している燃料液上に落下して合体される。したがって、メタノール蒸気は、気液分離器1の最上部にある撥水性気液分離フィルター6まで達することはない。さらに、前記二酸化炭素はこの撥水性気液分離フィルター6に到達して、この膜を通過して外部へ放出される。更に、メタノール蒸気から奪った熱は放熱フィンから外部に放出される。

【0014】一方、ファンブロウにより大気中より空気を吸入してセルスタックの空気室に供給する。空気室での反応により空気中の酸素が消費され、反応により水が生じるので、空気室から、空気と水が排出される。次いで排出された空気と水はコンデンサで水と空気に分離され、空気は大気中に放出され、水は前記燃料と合流されてポンプにより燃料タンクの燃料室に供給される。

【0015】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能

4

であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。例えば、上記の実施例では液体燃料の例としてメタノールを使用した例を示したが、液体燃料はメタノールに限られず、燃料が消費されて気体を出すものなら適用可能であり、例えば、ヒドラジン燃料でも使用可能である。

【0016】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によれば、下部が回収燃料の貯槽である分離器本体部とその上部が分離器本体部に通ずる冷却部とからなる気液分離器であって、前記分離器本体部は、燃料電池から回収される燃料を受け入れるための回収燃料受入れ口と、燃料を排出するための燃料排出口とを有し、前記冷却部は、燃料蒸気を凝縮して燃料として回収するための平板状の冷却板4が互いに間隔を保ち層状に配置されており、該冷却板は気液分離器の外部にまで延びて鉤状の冷却フィンを形成し、該冷却板の前記冷却部の内部では二酸化炭素を通過させる小孔を有し、冷却部の最上部には撥水性気液分離フィルターで冷却部を閉じている気液分離器としたので、燃料蒸気が気液分離器の外へ拡散することを防止して二酸化炭素ガスのみを外へ放出することができる。

【0017】また、メタノール蒸気は撥水性気液分離フィルターに達しないので、撥水性気液分離フィルターの目詰まりをおこさない。さらに、燃料の熱交換がおこなえ、セルスタック内の温度の上昇を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液体燃料の気液分離器を示す。

【図2】本発明の液体燃料の気液分離器の展開図を示す。

【図3】本発明の気液分離器を液体燃料電池であるセルスタックに組み合わせた場合の燃料電池システムの回路図である。

【符号の説明】

- 1 気液分離器
- 2 燃料排出口
- 3 回収燃料受入口
- 4 冷却板
- 5 スペース
- 6 撥水性気液分離フィルター
- 7 カバー枠

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-305249

(43)Date of publication of application : 28.10.1992

(51)Int.Cl.

B01J 31/28
H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 03-070952

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 03.04.1991

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
AOYAMA HIROKO
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR LIQUID FUEL BATTERY AND PRODUCTION OF ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the process for producing the catalyst for materializing the liquid fuel battery which exhibits higher performance by suppressing the degradation in the characteristics of an air electrode by the fuel permeated from the fuel electrode of the liquid fuel battery to be used as a power source for various machines and apparatus and the process for producing the electrode thereof.

CONSTITUTION: This process consists of a stroke of forming the dispersion of a solid high-polymer electrolyte by adding the solid high-polymer electrolyte to an aq. soln. of lower satd. univalent alcohol, a stroke of forming the dispersion of the fine carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte by adding the fine carbon powder deposited with a noble metal catalyst to the dispersion of the above-mentioned solid high-polymer electrolyte and a stroke of filtering, drying and pulverizing the dispersion of the carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte to impart the solid high-polymer electrolyte to the noble metal-deposited fine carbon powder. The liquid fuel battery which exhibits the high performance is obt'd. in this way.



[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平4-305249

(43) 公開日 平成4年(1992)10月28日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 0 1 J 31/28	M	8516-4G		
H 0 1 M 4/86	B	9062-4K		
8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-70952	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)4月3日	(72) 発明者	内田 誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	青山 裕子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	柳原 伸行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体燃料電池用触媒の製造方法及びその電極の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各種機器の電源として使用される液体燃料電池において、燃料極から透過した燃料による空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液をろ過、乾燥、粉碎する工程からなり、貴金属担持炭素微粉末に固体高分子電解質を付与する。これにより高い性能を発揮する液体燃料電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和一個アルコールの水溶液に、固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項2】 固体高分子電解質を低級飽和一個アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して前記電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質と炭素微粉末とを含む分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項3】 上記固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30%である請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項4】 上記固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子を用いたことを特徴とする請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 上記低級飽和一個アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質を低級飽和一個アルコールの水溶液に加える工程において、超音波分散処理をしながら固体高分子電解質の分散液を形成する請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項7】 固体高分子電解質の分散液に、貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加する工程において、超音波分散処理を施す請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質を低級飽和一個アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合し、これを導電性電極基板上に加压成型したことを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項9】 前記フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末のフッ素樹脂添加量が、炭素微粉末に対して、重量比

で25～70%の範囲である請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記導電性電極基板として、フッ素樹脂を重量比で50～70%添加した炭素微粉末からなる導電性シートに金属メッシュを圧着した電極基板を用いた請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記加压成型が、340～380℃の温度下において5～20 kg/cm²の圧力でプレスすることによりなされる請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、半酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものであり、特にメタノール燃料電池用の触媒の製造方法及びその電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過剰になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成を成していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能はイオン交換膜のみ依存しており、空気極自体にはその機能がなく、かつ現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。

【0004】本発明は上記従来の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の製造方法による液体燃料電池用触媒及びその電極は、低級飽和一個アルコールの水溶液に固体高分子電解質と、貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与したもの、およびこの触媒を用いた電極であり、好ましくは前記電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合して、これを導電性電極基板上に加压成型して電

3

極、とくに空気極を形成することによって、空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせたものである。

【0006】

【作用】この構成によって、空気極内部の触媒の表面を、従来の電解質例えば硫酸に換わり、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。これまでの液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を通過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

【0007】空気極では

【0008】

【化1】の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在すると

【0009】

【化2】に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。

【0010】これに対し、本発明の製造方法による空気極の場合は、空気極内部の触媒の表面を固体高分子電解質が被覆しているために、この固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻害し、かつ選択的にプロトンを透過するためイオン導電性をそこのわずに、上記(化2)の反応を抑制し、(化1)の反応を優先的に進行させる。この様に本発明の製造方法により、空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることとなり、従来のメタノール燃料電池よりもメタノール阻止機能が向上し、より高性能な液体燃料電池用触媒及びそれを用いた電極を提供することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の液体燃料電池用触媒の製造方法の工程を示すものである。まず、固体高分子電解質として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換炭素粉末の5重量%溶液を用い、この固体高分子電解質1ml当り、ブリアルコール4ml及び水250mlと混合する。これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。つぎに、この分散液に触媒を25重量%持たせた炭素微粉末を添加した。ここでは固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~30%となるようにした。ついで超音波ホモジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分散液をろ過し、110℃で乾燥し、溶媒を除去した後粉砕し、固体高分子電解質付きの液体燃料電池用の触媒担持炭素微粉末を作製した。

【0013】図2は、本発明の液体燃料電池用電極の製造工程を示したものである。まず、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる導電性シートにチタン製のラスメタルを予備プレスにより圧着し、導電性電極

4

基板を作製した。この導電性基板上に、上記の固体高分子電解質付きの液体燃料電池用触媒粉末と、PTFEを25~70重量%添加することによって撥水処理した炭素微粉末とを混合して散布し、このPTFEを結着材として予備成型した。この成型体を340~380℃の温度、5~20kg/cm²の圧力でホットプレスすることにより液体燃料電池用電極を作製した。

【0014】図3は、本発明におけるメタノール燃料電池の半セルの模式断面図を示すものである。図中10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、セレミオンCME(旭硝子社製)を用いた。11は正極、12は負極を示す。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14にそれぞれ導出し、正極電解液室15及び負極電解液室16には1.5M/lの硫酸を注入した。

【0015】図4は、図3中の正極11の断面を模式的に拡大して表した図である。空気層は撥水層22と触媒層21との2層構造を成している。撥水層はPTFEで撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、電解液室24からの電解液を阻止し、空気室23から触媒層内部へ空気を供給する役割をする。触媒層はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と白金触媒27を担持させた炭素微粉末からなり、撥水層よりもPTFE量が少なく半撥水性であるため、正極電解液室24からの電解液28が触媒層内部にある程度浸透し、電極内にプロトンを供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層表面に固体高分子電解質20を備え、電解液により供給されたプロトンを触媒粒子まで伝える構成になっている。

【0016】この空気極の分極特性の測定は、硫酸水銀電極を参照極とした半電池セルを用いて行った。電解液中のメタノールに対する影響を調べたために、1.5M/lの硫酸と0~2M/lのメタノールとを混合して、この半電池用の電解液とした。この空気極を用いたメタノール燃料電池の特性は、図3に示した半セルを用いて行った。測定温度は、半電池セル、半セル共に60℃で行った。

【0017】図5に、電解液中に0.4M/lのメタノールを混入させた際の空気極の分極特性と、固体高分子電解質の空気極への添加量との関係を調べた結果を示す。固体高分子電解質の空気極への添加量は、触媒層の触媒を担持した炭素微粉末に対する重量%で表した。空気極の分極特性は、標準水素電極(NHE)に対する電位で表した。固体高分子電解質0%の空気極の電解液中にメタノールが混入すると開回路電圧が著しく減少し、960mVから730mVまで低下した。その後、電流密度の増加とともに、200mA/cm²以上の電流密度まで緩やかに分極した。この電極の反応層に固体高分子電解質を10~20%添加すると、すべての電流密度において分極特性が50~120mV向上した。し

かし、50%以上では固体高分子電解質の添加効果はみられなかった。これは過剰の固体高分子電解質により、電極の抵抗が増加したためと考えられる。

【0018】図6に、固体高分子電解質の添加量が0%及び20%の電極の電流密度60mA/cm²時におけるメタノール濃度と分極特性との関係を示した。固体高分子電解質添加量0%の電極は、メタノール0.2M/1以上で急激に電圧が低下した。それと比較して、20%添加の電極はメタノール0.4M/1まで高い電圧を維持し、その後も1.5M/1まで特性の改善が見られた。

【0019】以上の結果より、空気極の触媒層内部に10~30重量%の固体高分子電解質を添加することによって、電解質中のメタノールの触媒粒子への拡散を阻止することが可能となり、空気極の耐メタノール特性を向上させることができた。

【0020】図7に、本発明の製造方法により、空気極に20重量%の固体高分子電解質を添加した電極を作製して構成したメタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す。本発明の燃料電池の特性(曲線A)では、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.44Vを示した。一方、比較のために測定した固体高分子電解質を添加しない公知の製造法による空気極を用いた燃料電池の特性(曲線B)では、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.39Vを示した。

【0021】以上のように、本発明の製造方法による触媒を用いて電極を作製することによって、従来のメタノールの阻止機能を持たない空気極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明かとなった。

【0022】なお、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、スチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いてもよい。

【0023】また、固体高分子電解質の分散媒である、低級飽和一元アルコールの代表例としてブチルアルコールを用いたが、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶

性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様の結果が得られる。

【0024】さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒の表面を固体高分子電解質で均一に被覆し、空気極の電極内部に固体高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末をよく分散した状態で付与することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができ

るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における液体燃料電池用触媒の製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例における液体燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図

【図4】本発明の実施例における空気極の模式拡大断面図

【図5】空気極の分極特性と、固体高分子電解質の添加量との関係を示した図

【図6】メタノール濃度と分極特性との関係を示す図

【図7】メタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す図

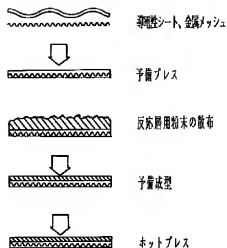
【符号の説明】

- 10 陽イオン交換膜
- 11 正極
- 12 負極
- 13 空気室
- 14 燃料室
- 15 正極電解液室
- 16 負極電解液室
- 20 固体高分子電解質
- 21 触媒層
- 22 撥水層
- 23 空気室
- 24 電解液室
- 40 25 ポリテトラフルオロエチレン
- 26 炭素微粉末
- 27 白金触媒

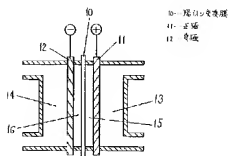
【図1】



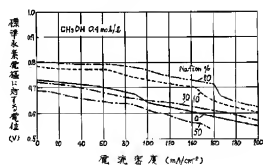
【図2】



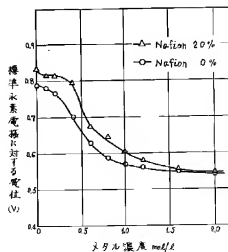
【図3】



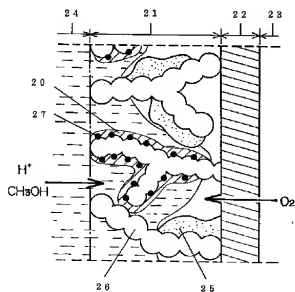
【図5】



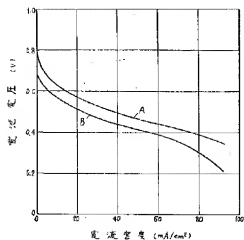
【図6】



【図4】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月8日

【手続補正1】

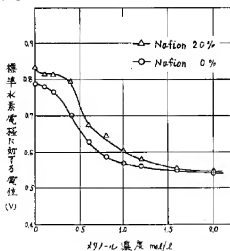
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

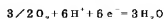
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【化1】



の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在すると

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

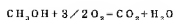
【補正対象項目名】 0009

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0009】

【化2】



に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

04-305249 (JP 2836275.8)

(43)Date of publication of application : 28.10.1992

(51)Int.Cl.

B01J 31/28

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 03-070952

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1991

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
AOYAMA HIROKO
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR LIQUID FUEL BATTERY AND PRODUCTION OF ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the process for producing the catalyst for materializing the liquid fuel battery which exhibits higher performance by suppressing the degradation in the characteristics of an air electrode by the fuel permeated from the fuel electrode of the liquid fuel battery to be used as a power source for various machines and apparatus and the process for producing the electrode thereof.

CONSTITUTION: This process consists of a stroke of forming the dispersion of a solid high-polymer electrolyte by adding the solid high-polymer electrolyte to an aq. soln. of lower satd. univalent alcohol, a stroke of forming the dispersion of the fine carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte by adding the fine carbon powder deposited with a noble metal catalyst to the dispersion of the above-mentioned solid high-polymer electrolyte and a stroke of filtering, drying and pulverizing the dispersion of the carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte to impart the solid high-polymer electrolyte to the noble metal-deposited fine carbon powder. The liquid fuel battery which exhibits the high performance is obtd. in this way.



of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells characterized by consisting of a process which adds a solid-state polyelectrolyte and the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst in the water solution of low-grade saturation monohydric alcohol, and forms the dispersion liquid of a solid-state polyelectrolyte and a carbon impalpable powder catalyst in it, and a process which grinds these dispersion liquid after filtration and desiccation.

[Claim 2] The manufacture approach of the catalyst for liquid-fuel cells characterized by to consist of a process which grinds the dispersion liquid containing the process which forms the process which adds a solid-state polyelectrolyte to the water solution of low-grade saturation monohydric alcohol, and forms the dispersion liquid of a solid-state polyelectrolyte, and the dispersion liquid which added the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst to the dispersion liquid of said solid-state polyelectrolyte, and said electrolyte and the carbon impalpable-powder catalyst distributed, and said solid-state polyelectrolyte and carbon impalpable powder after filtration and desiccation.

[Claim 3] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells according to claim 2 that the addition of the above-mentioned solid-state polyelectrolyte is 10 - 30% in the weight ratio to the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst.

[Claim 4] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells according to claim 2 characterized by using the macromolecule which consists of a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether as the above-mentioned solid-state polyelectrolyte.

[Claim 5] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells according to claim 2 using at least one of with a carbon number of four or less which consists of propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, sec-butyl alcohol, and tert-butyl alcohol as the above-mentioned low-grade saturation monohydric alcohol.

[Claim 6] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells according to claim 2 which forms the dispersion liquid of a solid-state polyelectrolyte in the process which adds a solid-state polyelectrolyte to the water solution of low-grade saturation monohydric alcohol while carrying out ultrasonic distributed processing.

[Claim 7] The manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells according to claim 2 of performing ultrasonic distributed processing to the dispersion liquid of a solid-state polyelectrolyte in the process which adds the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst.

[Claim 8] The process in which add a solid-state polyelectrolyte to the water solution of low-grade saturation monohydric alcohol, and the dispersion liquid of a solid-state polyelectrolyte are made to form. The process which forms the dispersion liquid which added the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst to the dispersion liquid of said solid-state polyelectrolyte, and a solid-state polyelectrolyte and carbon impalpable powder distributed. The catalyst for cells which gave the solid-state polyelectrolyte to said carbon impalpable powder obtained from the process which grinds the dispersion liquid of this solid-state polyelectrolyte and carbon impalpable powder after filtration and desiccation. The manufacture approach of the electrode for liquid fuel cells characterized by having mixed the carbon impalpable powder given a water-repellent finish with the fluororesin, and carrying out pressurization molding of this on a conductive electrode substrate.

[Claim 9] The manufacture approach of the electrode for liquid fuel cells according to claim 8 that the fluororesin addition of the carbon impalpable powder given a water-repellent finish with said fluororesin is 25 - 70% of range in a weight ratio to carbon impalpable powder.

[Claim 10] The manufacture approach of the electrode for liquid fuel cells according to claim 8 using the

electrode substrate which stuck a metal mesh to the conductive sheet which consists of carbon impalpable powder which added the fluororesin 50 to 70% by the weight ratio as said conductive electrode substrate by pressure.

[Claim 11] The manufacture approach of the electrode for liquid fuel cells according to claim 8 made when said pressurization molding presses by the pressure of 5-20kg/cm² under the temperature of 340-380 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the catalyst for methanol fuel cells, and the manufacture approach of the electrode especially about the air pole of the liquid fuel cell which uses air and oxygen as an oxidizer, and the liquid fuel cell using it, using reducing agents, such as a methanol, a hydrazine, formalin, and a formic acid, as liquid fuel.

[0002]

[Description of the Prior Art] One of the technical problems most important for a methanol fuel cell is penetrating to an air pole through an electrolyte layer, if the methanol fuel supplied to a fuel electrode becomes superfluous, and direct oxidation reaction of a fuel occurring on an air pole, and causing the degradation of an air pole. Therefore, in the conventional methanol fuel cell, ion exchange membrane was prepared as a diaphragm among two poles, and the configuration which prevents transparency of a methanol was accomplished.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the above-mentioned conventional configuration, it had the fault that the inhibition function of enough methanols was not obtained, in the ion exchange membrane which it depends for the inhibition function of a methanol only on ion exchange membrane, and the function is not in the air pole itself, and is used for a current general one.

[0004] It aims at offering the manufacture approach of the catalyst for realizing the liquid fuel cell which demonstrates the higher engine performance, and the manufacture approach of the electrode by this invention's solving the above-mentioned conventional technical problem, and controlling the property fall of the air pole by the methanol penetrated from the fuel electrode.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, the catalyst for liquid fuel cells by the manufacture approach of this invention, and its electrode The process which forms the dispersion liquid which added a solid-state polyelectrolyte and the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst in the water solution of low-grade saturation monohydric alcohol, and a solid-state polyelectrolyte and carbon impalpable powder distributed. They are the thing which gave the solid-state polyelectrolyte to said carbon impalpable powder obtained from the process which grinds the dispersion liquid of this solid-state polyelectrolyte and carbon impalpable powder after filtration and desiccation, and an electrode using this catalyst. Preferably Said catalyst for cells, The inhibition function of a methanol is given to the air pole itself by mixing the carbon impalpable powder given a water-repellent finish with the fluororesin, carrying out pressurization molding of this on a conductive electrode substrate, and forming an electrode, especially an air pole.

[0006]

[Function] By this configuration, the front face of the catalyst inside an air pole is replaced, the conventional electrolyte, for example, sulfuric acid, and the solid-state polyelectrolyte of a proton supply object is a wrap. After the methanol which dissolved into the electrolytic solution penetrates ion exchange membrane from a fuel electrode side to an air pole side, in the case of an old liquid electrolyte, the inside of the electrolytic solution inside an air pole is diffused, and it is reached to a catalyst.

[0007] At an air pole, it is [0008].

$3/2O_2 + 6H^{++} + 6e^{-} = 3H_2O$ (** 1) It is [0009] when a methanol exists near the catalyst, although the reaction is advancing.

$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (** 2) Direct oxidation reaction of the shown methanol occurs and the potential of an air pole is reduced.

[0010] On the other hand, since the solid-state polyelectrolyte has covered the front face of the catalyst inside an air pole, this solid-state polyelectrolyte checks diffusion of a dissolution methanol, and in the case of the air pole by the manufacture approach of this invention, in order to penetrate a proton alternatively, the reaction of the above (** 2) is controlled, without spoiling ion conductivity, and it advances the reaction of (** 1) preferentially. Thus, by the manufacture approach of this invention, the air pole itself will be equipped with a methanol inhibition function, a methanol inhibition function can improve rather than the conventional methanol fuel cell, and the electrode using the more highly efficient catalyst for liquid fuel cells and more highly efficient it can be offered.

[0011]

[Example] Hereafter, one example of this invention is explained, referring to a drawing.

[0012] Drawing 1 shows the process of the manufacture approach of the catalyst for liquid fuel cells of this invention. First, it mixes with per [1ml of this solid-state polyelectrolyte], and butyl alcohol 4ml, and 250ml of water using the 5-% of the weight solution of the ion-exchange-membrane powder by the U.S. Aldrich chemical company using Nafion by U.S. Du Pont as a solid-state polyelectrolyte. Distributed processing of this was carried out for about 5 minutes using the ultrasonic homogenizer. Next, the carbon impalpable powder which made these dispersion liquid support a catalyst 25% of the weight was added. It was made for the addition of a solid-state polyelectrolyte to become 10 - 30% here by the weight ratio to the carbon impalpable powder which supported the precious metal catalyst. Subsequently, distributed processing was carried out for about 10 minutes using the ultrasonic homogenizer. These dispersion liquid were filtered and it dried at 110 degrees C, after removing a solvent, it ground, and the catalyst support carbon impalpable powder for liquid fuel cells with a solid-state polyelectrolyte was produced.

[0013] Drawing 2 shows the production process of the electrode for liquid fuel cells of this invention. First, the lath metal made from titanium was stuck to the conductive sheet which consists of carbon impalpable powder which added polytetrafluoroethylene (henceforth PTFE) 50 to 70% by the weight ratio by pressure with a preliminary press, and the conductive electrode substrate was produced. On this conductive substrate, the catalyst powder for liquid fuel cells with the above-mentioned solid-state polyelectrolyte and the carbon impalpable powder given a water-repellent finish by adding PTFE 25 to 70% of the weight were mixed and sprinkled, and preliminary molding was carried out, having used this PTFE as binding material. The electrode for liquid fuel cells was produced by carrying out the hotpress of this molding object by the temperature of 340-380 degrees C, and the pressure of 5-20kg/cm².

[0014] Drawing 3 shows the type section Fig. of the single cel of the methanol fuel cell in this invention. Ten in drawing showed the cation exchange membrane, and used SEREMION CME (Asahi Glass Co., Ltd. make) in this invention as film which consists of a copolymer of styrene and vinylbenzene. 11 shows a positive electrode and 12 shows a negative electrode. Air was introduced into the air chamber 13, the methanol fuel was introduced into the combustion chamber 14, respectively, and the sulfuric acid of 1.5 M/l was poured into the positive-electrode electrolytic-solution room 15 and the negative-electrode electrolytic-solution room 16.

[0015] Drawing 4 is a drawing which expanded typically the cross section of the positive electrode 11 in drawing 3, and expressed it. The air pole has constituted the two-layer structure of a hydrophobic layer 22 and a catalyst bed 21. A hydrophobic layer consists of carbon impalpable powder given a water-repellent finish by PTFE, completely, since it is a water-repellent porous body, prevents the electrolytic solution from the electrolytic-solution room 24, and carries out the role which supplies air to the interior of a catalyst bed from an air chamber 23. A catalyst bed consists of carbon impalpable powder 26 given a water-repellent finish by PTFE25, and carbon impalpable powder which made the platinum catalyst 27 support, and rather than a hydrophobic layer, since the amount of PTFE is semi- water repellence few, the electrolytic solution 28 from the positive-electrode electrolytic-solution room 24 permeates the interior of a catalyst bed to some extent, and it supplies a proton in an electrode. In the case of the air pole of this invention, it has the solid-state polyelectrolyte 20 on this catalyst bed front face, and has the composition of telling the proton supplied with the electrolytic solution to a catalyst particle.

[0016] Measurement of the polarization property of this air pole was performed using the half cell cel which made the mercury sulfate electrode the reference pole. In order to investigate the effect to the methanol in the electrolytic solution, the sulfuric acid of 1.5 M/l and the methanol of 0 - 2 M/l were mixed, and it considered as the electrolytic solution for these half cells. The property of the methanol fuel cell using this air pole was

performed using the single cell shown in drawing 3. Measurement temperature performed the half cell cell and the single cell at 60 degrees C.

[0017] The result of having investigated the relation between the polarization property of the air pole at the time of making drawing 5 mixing the methanol of 0.4 M/l into the electrolytic solution and the addition to the air pole of a solid-state polyelectrolyte is shown. The addition to the air pole of a solid-state polyelectrolyte was expressed with weight % to the carbon impalpable powder which supported the catalyst of a catalyst bed. The polarization property of an air pole was expressed with the potential to a normal hydrogen electrode (NHE).

When the methanol mixed into the electrolytic solution of an air pole of 0% of solid-state polyelectrolytes, open-circuit voltage decreased remarkably, and it fell from 960mV to 730mV. Then, it polarized gently to two or more 200 mA/cm current density with the increment in current density. When the solid-state polyelectrolyte was added 10 to 20% in the reaction layer of this electrode, in all current density, the polarization property improved by 50-120mV. However, the addition effectiveness of a solid-state polyelectrolyte was not seen at 50% or more. With a superfluous solid-state polyelectrolyte, since resistance of an electrode increased, this is considered.

[0018] The relation of the methanol concentration and the polarization property in current density 60 mA/cm² of an electrode whose additions of a solid-state polyelectrolyte are 0% and 20% was shown in drawing 6. The electrical potential difference fell rapidly [the electrode of 0% of solid-state polyelectrolyte additions] more than at methanol 0.2M/l. As compared with it, the electrode of 20% addition maintained the electrical potential difference high to methanol 0.4 M/l, and, also after that, the improvement of a property was found to 1.5 M/l.

[0019] From the above result, by adding 10 - 30% of the weight of a solid-state polyelectrolyte inside the catalyst bed of an air pole, it was able to become possible to prevent the diffusion to the catalyst particle of the methanol in an electrolyte, and the methanol-proof property of an air pole was able to be raised.

[0020] The voltage-current property of the methanol fuel cell which produced and constituted the electrode which added 20% of the weight of the solid-state polyelectrolyte by the manufacture approach of this invention in drawing 7 at the air pole is shown. In the property (curve A) of the fuel cell of this invention, the cell voltage in current density 60 mA/cm² showed 0.44V. In the property (curve B) of the fuel cell using the air pole by the well-known manufacturing method which, on the other hand, does not add the solid-state polyelectrolyte measured for the comparison, the cell voltage in current density 60 mA/cm² showed 0.39V.

[0021] As mentioned above, that cell voltage higher than the fuel cell using an air pole without the inhibition function of the conventional methanol is obtained became whether to be ** by producing an electrode using the catalyst by the manufacture approach of this invention.

[0022] In addition, although the 5-% of the weight solution of the ion-exchange-membrane powder by the U.S. Aldrich chemical company was used as a solid-state polyelectrolyte in the example as an example of representation of the giant molecule which consists of a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro vinyl ether, the same result is obtained even if it uses other polyelectrolytes with a proton exchange group. For example, the macromolecule which consists of a copolymer of styrene and vinylbenzene may be used.

[0023] Moreover, although butyl alcohol was used as an example of representation of the low-grade saturation monohydric alcohol which is the dispersion medium of a solid-state polyelectrolyte, if it is with a carbon numbers [such as propyl alcohol, isopropyl alcohol, isobutyl alcohol, sec-butyl alcohol, and tert-butyl alcohol,] of four or less water-soluble alcohol, the same result will be obtained even if it uses which alcohol.

[0024] Furthermore, in this example, although the methanol fuel cell was taken up as an example of a liquid fuel cell, it is also possible to apply a hydrazine, formalin, etc. to the fuel cell used as a fuel.

[0025]

[Effect of the Invention] This invention can control the property fall of the air pole by the methanol penetrated from the fuel electrode as mentioned above by covering the front face of a catalyst with a solid-state polyelectrolyte to homogeneity, and giving catalyst support carbon impalpable powder with a solid-state polyelectrolyte to the interior of the electrode of an air pole in the condition of having often distributed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the production process of the catalyst for liquid fuel cells in the example of this invention

[Drawing 2] Drawing showing the production process of the electrode for liquid fuel cells in the example of this invention

[Drawing 3] The type section Fig. of the single cel of the methanol fuel cell in the example of this invention

[Drawing 4] The ** type expanded sectional view of the air pole in the example of this invention

[Drawing 5] Drawing having shown the relation between the polarization property of an air pole, and the addition of a solid-state polyelectrolyte

[Drawing 6] Drawing showing the relation between methanol concentration and a polarization property

[Drawing 7] Drawing showing the voltage-current property of a methanol fuel cell

[Description of Notations]

10 Cation Exchange Membrane

11 Positive Electrode

12 Negative Electrode

13 Air Chamber

14 Combustion Chamber

15 Positive-Electrode Electrolytic-Solution Room

16 Negative-Electrode Electrolytic-Solution Room

20 Solid-state Polyelectrolyte

21 Catalyst Bed

22 Hydrophobic Layer

23 Air Chamber

24 Electrolytic-Solution Room

25 Polytetrafluoroethylene

26 Carbon Impalpable Powder

27 Platinum Catalyst

[Translation done.]

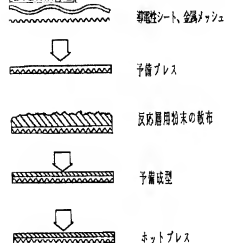
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

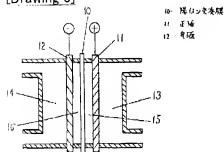
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 2]



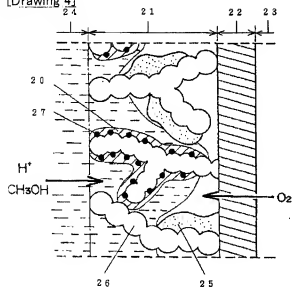
[Drawing 3]



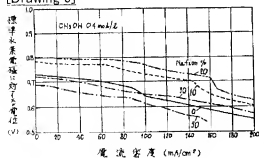
[Drawing 1]



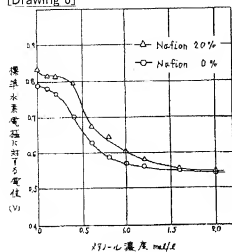
[Drawing 4]



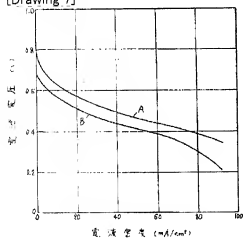
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-135785

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 03-295817

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

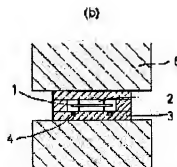
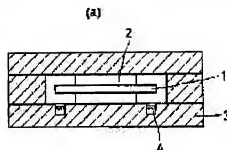
(22)Date of filing : 12.11.1991

(72)Inventor : TAKENAKA HIROTAKE
OKA YOSHIO

(54) MANUFACTURE OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymer electrolyte fuel cell generating no strain between a membrane and an electrode during operation.

CONSTITUTION: A membrane 1 and an electrode 2 are overlapped and set in a sealed container 3 storing water 4. It is set to an open type hot-press device 6, the press temperature is increased to 130° C and maintained for 1 min in the pressurized state (100kgf/cm²), then the temperature is lowered to 5° C, and a connection body of the membrane 1 and the electrode 2 in the sealed container 3 is taken out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2975954

[Date of registration]

10.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

H05-135785

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of a polyelectrolyte type fuel cell that a membrane (polyelectrolyte film) is put to inter-electrode, and temperature of the circumference of a membrane is characterized by pressing where it was of the same grade as membrane temperature, and the pressure of the circumference of a membrane was higher than the saturated-water vapor pressure in membrane temperature and the circumference of a membrane is moreover humidified in the manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which carries out press junction.

[Claim 2] The manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which puts a membrane (polyelectrolyte film) to inter-electrode, and is characterized by holding the aforementioned electrode which inserted the membrane in the airtight container which consists of the spring material which stored water beforehand, and carrying out the hotpress of this airtight container itself in the manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which carries out press junction.

[Claim 3] The manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which puts a membrane (polyelectrolyte film) to inter-electrode, and is characterized by carrying out the hotpress of the aforementioned electrode which inserted the membrane in the manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which carries out press junction with the closed mold press equipment which has the reservoir section of water around the press section, and has an interception means with the open air on the outside.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture method of a polyelectrolyte type fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A polyelectrolyte type fuel cell combines the cell which put the membrane between electrode sheets and joined both, and, generally the hotpress is adopted as the junction method of the cell in this cell.

[0003] The temperature of press equipment is kept at about 100 degrees C, as an example, if it states in detail, first, after inserting the membrane (solid-state polyelectrolyte film) put between electrode sheets between two press boards and evaporating the moisture in a membrane, temperature will be raised at 125-130 degrees C, and it is 100 kgf/cm². The membrane and the electrode sheet are joined by performing a hotpress for 1 minute.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By method which was mentioned above, since the moisture in a membrane is evaporated at the time of a press, after the membrane has contracted with moisture evaporation, a membrane and an electrode sheet will be joined.

[0005] However, since it sets on stream [a polyelectrolyte type fuel cell] and a membrane will be in a water state, stress occurs between a membrane and an electrode by expansion of the membrane accompanying water, and the problem that a strain arises arises.

[0006] Then, the technical problem of this invention is that the polyelectrolyte type fuel cell which sets on stream and a strain does not generate in a membrane and inter-electrode should be offered to improve the manufacture method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, in the manufacture method of the polyelectrolyte type fuel cell which puts a membrane to inter-electrode and carries out press junction, this invention had the temperature of the circumference of a membrane of the same grade as membrane temperature, and its pressure of the circumference of a membrane was higher than the saturated-water vapor pressure in membrane temperature, moreover, the circumference of a membrane is made into humidification atmosphere, and it pressed it.

[0008] For example, it carries out by carrying out the hotpress of the electrode which inserted the membrane with the closed mold press equipment which holds the electrode which inserted the membrane in the airtight container which consists of the spring material which stored water beforehand, carries out the hotpress of this airtight container itself, has the reservoir section of water around the press section, and has an interception means with the open air on the outside.

[0009]

[Function] If it is in the manufacture method of the above polyelectrolyte type fuel cells, when the temperature and membrane temperature of the circumference of a membrane make the pressure of the circumference of a membrane higher than saturated-water vapor pressure under equal conditions, defluxion of the moisture from the membrane by evaporation of the moisture in a membrane is suppressed, and evaporation of the moisture from a membrane front face is suppressed by humidifying the circumference of a membrane. Therefore, a membrane is joined to an electrode in the state of un-contracting.

[0010]

[Example] Hereafter, an example is explained with reference to a drawing.

- The membrane (Nafion117 (Du Pont make)) 1 with a thickness of 0.2mm and the electrode 2 with a

thickness of 0.5mm which had been soaked into example 1—pure water were piled up as shown in drawing 1 (a), and it set into the airtight container 3 in which water 4 was stored beforehand. The tetrafluoroethylene resin was used for this airtight container 3, and it closed the crevice by silicone grease. In addition, the height of the space in an airtight container 3 was set to 1.2mm.

[0011] This airtight container 3 was set in the hotpress equipment 6 of an open sand mold as shown in this drawing (b), after raising 130 degrees C and maintaining press temperature for 1 minute in the state of pressurization (100 kgf/cm²), temperature was dropped to 50 degrees C, it took out from press equipment, the airtight container 3 was opened, and the zygote of a membrane 1 and an electrode 2 was taken out.

[0012] This was included in the polyelectrolyte type fuel cell, and it operated for 8 hours, and when the zygote was taken out, distortion was not produced in a membrane 1.

[0013] In addition, heat resistant resins, such as a compressible material, for example, a fluororubber, a silicone rubber spring material or a fluororesin, and cross-linked polyethylene, are used for the aforementioned airtight container 3, and a binder, putty, grease, etc. should just be used for it as a sealing agent of a crevice.

[0014] Moreover, the membranes to be used may be any of an anion exchange film or a cation exchange membrane.

[0015] — As Membrane (Nafion117 (Du Pont Make)) 1 and Electrode 2 Which Had been Soaked into Example 2—Pure Water are Piled Up as Shown in Drawing 2 (a), and They are Shown in Drawing 2 (B) Have the reservoir section of water 4 and the outside is set in the hotpress equipment 5 of the closed mold of the structure which intercepts the open air by the O ring or gasket 7 grade. After raising 130 degrees C and maintaining press temperature for 1 minute in the state of pressurization (100 kgf/cm²), temperature was dropped to 50 degrees C and the zygote of a membrane 1 and an electrode 2 was taken out from press equipment.

[0016] This was included in the polyelectrolyte type fuel cell, and it operated for 8 hours, and when the zygote was taken out, distortion was not produced in a membrane 1.

[0017] In addition, what is necessary is just to determine suitably the welding pressure in an example 1 and an example 2, press temperature, and the ejection temperature of the electrode after a press within the limits of 20 — 300 kgf/cm², 130–200 degrees C, and 10–50 degrees C, respectively.

[0018] — As Membrane (Nafion117 (Du Pont Make)) 1 and Electrode 2 Which Had been Soaked into Example of Comparison 1—Pure Water are Piled Up as Shown in Drawing 2 (a), and They are Shown in Drawing 3 It set to the hotpress 6 of an open sand mold, and after raising 130 degrees C and maintaining press temperature for 1 minute in the state of pressurization (100 kgf/cm²), the zygote of a membrane 1 and an electrode 2 was taken out from hotpress equipment 6.

[0019] This was included in the polyelectrolyte type fuel cell, and it operated for 8 hours, and when the zygote was taken out, a wavelike distortion had arisen into the portion of the membrane of the outside of an electrode. It is because this distortion was joined to the electrode after the membrane had contracted, when the moisture in a membrane evaporated, and it included in the polyelectrolyte type fuel cell and the membrane expanded by operation of 8 hours.

[0020] — The membrane (Nafion117 (Du Pont make)) 1 with a thickness of 0.2mm and the electrode 2 with a thickness of 0.5mm which had been soaked into example of comparison 2—pure water were piled up as shown in drawing 1 (a), and it set into the airtight container 3, without adding water 4. Teflon resin was used for this airtight container 3, and it closed the crevice by silicone grease. In addition, the height of the space in an airtight container was set to 1.2mm. In addition, the height of the space in an airtight container was set to 1.2mm.

[0021] This airtight container 3 was set in the hotpress equipment 6 of an open sand mold as shown in this drawing (b), after raising 130 degrees C and maintaining press temperature for 1 minute in the state of pressurization (100 kgf/cm²), temperature was dropped to 50 degrees C, it took out from press equipment, the airtight container 3 was opened, and the zygote of a membrane 1 and an electrode 2 was taken out.

[0022] This was included in the polyelectrolyte type fuel cell, and it operated for 8 hours, and when the zygote was taken out, distortion arose in the membrane 1.

[0023]

[Effect] As mentioned above, in this invention, in order for the moisture in a membrane to flow out and bend and to carry out press junction of a membrane and the electrode under conditions, the contraction accompanying the outflow of moisture does not arise, and since the membrane after junction does not re-expand like before in case it is actually used, a strain does not produce it in a zygote.

[0024] For this reason, degradation of the zygote which can be set on stream is suppressed, and while the life of a polyelectrolyte type fuel cell is extended, reliability increases.

[Translation done.]

特開平5-135785

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

E 9062-4K
9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-295817

(22)出願日 平成3年(1991)11月12日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74)上記1名の代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(72)発明者 竹中 啓基

池田市五月丘3丁目4-8-232号

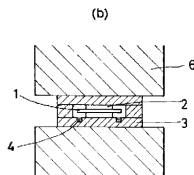
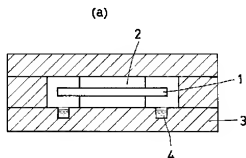
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 運転中においてメンブレンと電極間にひずみの発生しない高分子電解質型燃料電池を提供すべく、その製造方法を改良する。

【構成】 メンブレン1と電極2とを重ね合わせ、水4を蓄えた密閉容器3の中にセットする。これを、開放型のホットプレス装置6にセットし、加圧(100 kgf/cm²)状態でプレス温度を130℃に上昇させて1分間維持した後、温度を50℃に下降させて密閉容器3内のメンブレン1と電極2との接合体を取り出す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極間にメンブレン（高分子電解質膜）を挟み込み、プレス接合する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、メンブレン周囲の温度がメンブレン温度と同程度で、かつメンブレン周囲の圧力がメンブレン温度における飽和水蒸気圧より高く、しかもメンブレン周囲を加温した状態でプレスすることを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 電極間にメンブレン（高分子電解質膜）を挟み込み、プレス接合する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、メンブレンを挟み込んだ前記電極を、予め水を蓄えた弾性材料から成る密閉容器内に収容し、この密閉容器自体をホットプレスすることを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項3】 電極間にメンブレン（高分子電解質膜）を挟み込み、プレス接合する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、プレス部周辺に水の貯留部を有し、かつその外側に外気との遮断手段を有する密閉型プレス装置によって、メンブレンを挟み込んだ前記電極をホットプレスすることを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は高分子電解質型燃料電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池は、電極シート間にメンブレンを挟み込んで両者を接合したセルを組み合わせたものであり、この電池におけるセルの接合法としては一般にホットプレスが採用されている。

【0003】 一例として、詳細に述べれば、まず、プレス装置の温度を100℃程度に保ち、電極シート間に挟み込んだメンブレン（固体高分子電解質膜）を2枚のプレス板間に挿入し、メンブレン中の水分を蒸発させた後、125～130℃に温度を上昇させ、100 kgf/cm²で1分間ホットプレスを行うことにより、メンブレンと電極シートとを接合している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような方法では、プレス時にメンブレン中の水分を蒸発させているため、水分蒸発に伴いメンブレンが収縮した状態でメンブレンと電極シートとが接合されることになる。

【0005】 しかしながら、高分子電解質型燃料電池の運転中においてはメンブレンが含水状態となるため、含水に伴うメンブレンの膨張によりメンブレンと電極との間に応力が発生し、ひずみが生ずるといった問題が生ずる。

【0006】 そこで、この発明の課題は、運転中においてメンブレンと電極間にひずみの発生しない高分子電解

質型燃料電池を提供すべく、その製造方法を改良することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、この発明は、電極間にメンブレンを挟み込み、プレス接合する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、メンブレン周囲の温度がメンブレン温度と同程度で、かつメンブレン周囲の圧力がメンブレン温度における飽和水蒸気圧より高く、しかもメンブレン周囲を加温雰囲気にしてプレスするようにしたのである。

【0008】 例えば、メンブレンを挟み込んだ電極を、予め水を蓄えた弾性材料から成る密閉容器内に収容し、この密閉容器自体をホットプレスするか又は、プレス部周辺に水の貯留部を有し、かつその外側に外気との遮断手段を有する密閉型プレス装置によって、メンブレンを挟み込んだ電極をホットプレスすることにより行う。

【0009】

【作用】 以上のような高分子電解質型燃料電池の製造方法においては、メンブレン周囲の温度とメンブレン温度とが等しい条件のもとでメンブレン周囲の圧力を飽和水蒸気圧より高くすることにより、メンブレン中の水分の蒸発によるメンブレンからの水分の流出が抑制され、メンブレン周囲を加温することによりメンブレン表面からの水分の蒸発が抑制される。従って、メンブレンが非収縮の状態で、電極に接合される。

【0010】

【実施例】 以下、実施例について図面を参照して説明する。

—実施例1—

純水中に漬けていた厚さ0.2mmのメンブレン（Na f i o n 117（デュボン社製））1と厚さ0.5mmの電極2とを図1（a）に示すように重ね合わせ、予め水4を蓄えた密閉容器3の中にセットした。この密閉容器3は、四フッ化エチレン樹脂を使用し、隙間はシリコングリースで封止した。なお、密閉容器3内の空間の高さは1.2mmとした。

【0011】 この密閉容器3を、同図（b）に示すように、開放型のホットプレス装置6にセットし、加圧（100 kgf/cm²）状態でプレス温度を130℃に上昇させて1分間維持した後、温度を50℃に下降させてプレス装置から取り出し、密閉容器3を開いてメンブレン1と電極2との接合体を取り出した。

【0012】 これを高分子電解質型燃料電池に組み込んで8時間運転し、接合体を取り出したところメンブレン1に歪は生じなかった。

【0013】 なお、前記密閉容器3は、圧縮可能な材料、例えばフッ素ゴム、シリコンゴム、弾性材料あるいはプラスチック、架橋ポリエチレン等の耐熱性樹脂を使用し、隙間の封止材としては接着材、パテ、グリース等を使用すればよい。

【0014】また、使用するメンブレンは、アニオン交換膜又はカチオン交換膜のいずれであってもよい。

【0015】—実施例2—

純水中に漬けていたメンブレン（Nafion117（デュボン社製））1と電極2とを、図2（a）に示すように重ね合わせ、図2（b）に示すように、水4の貯留部を有し、その外側をOリングやガスケット7等によって外気を遮断する構造の密閉型のホットプレス装置5にセットし、加圧（100 kgf/cm²）状態でプレス温度を130℃に上昇させて1分間維持した後、温度を50℃に下降させてプレス装置からメンブレン1と電極2との接合体を取り出した。

【0016】これを高分子電解質型燃料電池に組み込んで8時間運転し、接合体を取り出したところメンブレン1に歪は生じなかった。

【0017】なお、実施例1及び実施例2における加圧力、プレス温度およびプレス後の電極の取り出し温度は、それぞれ20～300 kgf/cm²、130～200℃および10～50℃の範囲内で適宜決定すればよい。

【0018】—比較例1—

純水中に漬けていたメンブレン（Nafion117（デュボン社製））1と電極2とを、図2（a）に示すように重ね合わせ、図3に示すように、開放型のホットプレス6にセットし、加圧（100 kgf/cm²）状態でプレス温度を130℃に上昇させて1分間維持した後、ホットプレス装置6よりメンブレン1と電極2との接合体を取り出した。

【0019】これを高分子電解質型燃料電池に組み込んで8時間運転し、接合体を取り出したところ電極の外側のメンブレンの部分に波状の歪が生じていた。この歪は、メンブレン中の水分が蒸発したことにより、メンブレンが収縮した状態で電極と接合し、高分子電解質型燃料電池に組み込んで8時間の運転によりメンブレンが膨脹したことが原因である。

【0020】—比較例2—

純水中に漬けていた厚さ0.2mmのメンブレン（Nafion117（デュボン社製））1と厚さ0.5mmの電極2とを図1（a）に示すように重ね合わせ、水4を加えずに密閉容器3の中にセットした。この密閉容器3

は、テフロン樹脂を使用し、隙間はシリコーングリースで封止した。なお、密閉容器内の空間の高さは1.2mmとした。なお、密閉容器内の空間の高さは1.2mmとした。

【0021】この密閉容器3を、同図（b）に示すように、開放型のホットプレス装置6にセットし、加圧（100 kgf/cm²）状態でプレス温度を130℃に上昇させて1分間維持した後、温度を50℃に下降させてプレス装置から取り出し、密閉容器3を開いてメンブレン1と電極2との接合体を取り出した。

【0022】これを高分子電解質型燃料電池に組み込んで8時間運転し、接合体を取り出したところメンブレン1に歪が生じた。

【0023】

【効果】以上のように、この発明においては、メンブレン中の水分が流出しない条件下でメンブレンと電極とをプレス接合するようにしたため、接合後のメンブレンは水分の流出に伴う収縮が生じておらず、実際に使用する際に従来のように再膨張することがないで接合体にひずみが生じない。

【0024】このため、運転中における接合体の劣化が抑制され、高分子電解質型燃料電池の寿命が伸びると共に信頼性が高まる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）はメンブレンと電極とを密閉容器にセットした状態を示す断面図、（b）は同上のプレス状態を示す断面図

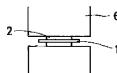
【図2】（a）はメンブレンと電極とを重ね合わせた状態を示す側面図、（b）は同上のプレス状態を示す断面図

【図3】従来のプレス状態を示す側面図

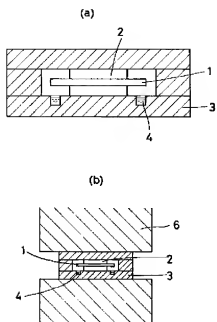
【符号の説明】

- 1 メンブレン
- 2 電極
- 3 密閉容器
- 4 水
- 5、6 ホットプレス装置
- 7 ガasket

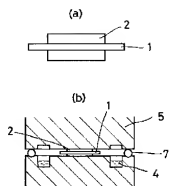
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岡 良雄

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内